



RECEIVED  
DEC 06 2001  
TC 1700

PATENT  
0020-04908P

0430  
1700

#3  
03/20/02  
AS

IN THE U.S. PATENT AND TRADEMARK OFFICE

Applicant: KAJIMARU et al. Conf.: UNASSIGNED  
Appl. No.: 09/961,412 Group: UNASSIGNED  
Filed: September 25, 2001 Examiner: UNASSIGNED  
For: AQUEOUS DISPERSION OF POLYESTER RESIN,  
PRODUCTION METHOD OF THE SAME, AND  
AQUEOUS COATING COMPOSITION

L E T T E R

Assistant Commissioner for Patents  
Washington, DC 20231

October 31, 2001

Sir:

Under the provisions of 35 U.S.C. § 119 and 37 C.F.R. § 1.55(a), the applicant(s) hereby claim(s) the right of priority based on the following application(s):

<u>Country</u>	<u>Application No.</u>	<u>Filed</u>
JAPAN	2000-296526	September 28, 2000
JAPAN	2001-249084	August 20, 2001

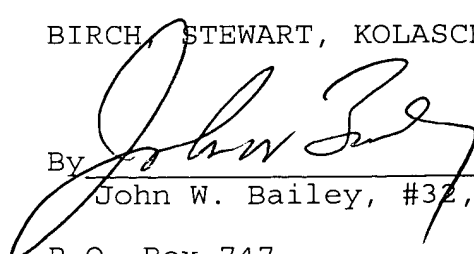
A certified copy of the above-noted application(s) is(are) attached hereto.

If necessary, the Commissioner is hereby authorized in this, concurrent, and future replies, to charge payment or credit any overpayment to Deposit Account No. 02-2448 for any additional fee required under 37 C.F.R. §§ 1.16 or 1.17; particularly, extension of time fees.

Respectfully submitted,

BIRCH, STEWART, KOLASCH & BIRCH, LLP

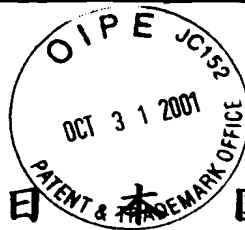
By

  
John W. Bailey, #32,881

JWB/end  
0020-04908P

P.O. Box 747  
Falls Church, VA 22040-0747  
(703) 205-8000

Attachment



日本国特許庁  
JAPAN PATENT OFFICE

KAJIMARU et al.  
Appl. No.: 09/961,412  
Filed: 9/25/01  
Date No. 0020-4908P  
Birch, Stewart, Kolosch  
& Birch, LLP  
(753) 205-8000

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出願年月日

Date of Application:

2000年 9月28日

出願番号

Application Number:

特願2000-296526

出願人  
Applicant(s):

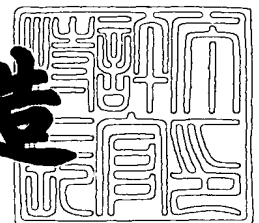
ユニチカ株式会社

RECEIVED  
DEC 06 2001  
TC 1700

2001年10月 2日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

及川耕造



出証番号 出証特2001-3089877

【書類名】	特許願
【整理番号】	00P00200
【提出日】	平成12年 9月28日
【あて先】	特許庁長官殿
【国際特許分類】	C08L 67/00
【発明者】	
【住所又は居所】	京都府宇治市宇治小桜2 3 番地 ユニチ力株式会社中央 研究所内
【氏名】	梶丸 弘
【発明者】	
【住所又は居所】	京都府宇治市宇治小桜2 3 番地 ユニチ力株式会社中央 研究所内
【氏名】	白澤 大輔
【発明者】	
【住所又は居所】	京都府宇治市宇治小桜2 3 番地 ユニチ力株式会社中央 研究所内
【氏名】	田中 亨
【発明者】	
【住所又は居所】	京都府宇治市宇治小桜2 3 番地 ユニチ力株式会社中央 研究所内
【氏名】	國領 佐知子
【特許出願人】	
【識別番号】	000004503
【氏名又は名称】	ユニチ力株式会社
【代表者】	平井 雅英
【手数料の表示】	
【予納台帳番号】	037604
【納付金額】	21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 ポリエステル樹脂水性分散体

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 酸価が  $8 \sim 40 \text{ mg/KOH}$  であり、かつ重量平均分子量が 9000 以上であるポリエステル樹脂を含有する水性分散体であって、有機溶剤の含有率が 0.5 質量%未満であることを特徴とするポリエステル樹脂水性分散体。

【請求項 2】 ポリエステル樹脂が、その構成酸成分として芳香族多塩基酸を 70 モル%以上含むポリエステル樹脂である請求項 1 記載のポリエステル樹脂水性分散体

【請求項 3】 ポリエステル樹脂が、その構成アルコール成分として主としてネオペンチルグリコールとエチレングリコールとからなるポリエステル樹脂である請求項 1 又は 2 記載のポリエステル樹脂水性分散体。

【請求項 4】 ポリエステル樹脂が、その構成アルコール成分として主として 1, 2 - プロパンジオールとエチレングリコールとからなるポリエステル樹脂である請求項 1 又は 2 記載のポリエステル樹脂水性分散体。

【請求項 5】 ポリエステル樹脂と塩基性化合物を水性媒体中に仕込んで水性化を行なうことにより、まず有機溶剤の含有率が 0.5 質量%以上のポリエステル樹脂水性分散体を得、次いで前記水性分散体から有機溶剤を除去することを特徴とする請求項 1 ～ 4 いずれかに記載のポリエステル樹脂水性分散体の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、基材に塗布され耐水性、耐溶剤性に優れた被膜を形成するポリエステル樹脂水性分散体に関するものである。

【0002】

【従来の技術】

多塩基酸成分と多価アルコール成分とより構成される高分子量のポリエステル

樹脂は、被膜形成用樹脂として、被膜の加工性、有機溶剤に対する耐性（耐溶剤性）、耐候性、各種基材への密着性等に優れることから、塗料、インキ、接着剤、コーティング剤等の分野におけるバインダー成分として大量に使用されている。

特に近年、環境保護、省資源、消防法等による危険物規制、職場環境改善の立場から有機溶剤の使用が制限される傾向にあり、上記の用途に使用できるポリエステル樹脂系バインダーとして、ポリエステル樹脂を水性媒体に微分散させたポリエステル樹脂水分散体の開発が盛んに行われている。

#### 【 0 0 0 3 】

例えば、特開平 9 - 2 9 6 1 0 0 号公報には、酸価が  $10 \sim 40 \text{ mg KOH/g}$ 、重量平均分子量が 9 0 0 0 以上であるポリエステル樹脂を水性媒体中に分散させたポリエステル樹脂水分散体が提案されており、かかる水分散体を用いると加工性、耐水性、耐溶剤性等の性能に優れた被膜を形成できることが記載されている。

#### 【 0 0 0 4 】

上記のポリエステル樹脂水分散体は、各種の基材に対するコーティング剤として使用でき、高性能のポリエステル樹脂被膜を密着性良く形成できるものではあるが、環境保護、職場環境の改善の立場から、水性媒体中のさらなる有機溶剤の低減が望まれていた。また、上記ポリエステル樹脂水分散体は、このように有機溶剤を比較的多く含有しているため、例えば、耐溶剤性の悪い基材上や耐溶剤性の悪いインク層上に、コーティングした場合、基材表面が損傷したり、インクしみやインク剥がれ等の問題を引き起こす場合があった。

#### 【発明が解決しようとする課題】

#### 【 0 0 0 5 】

本発明は、上記のような現状を鑑みてなされたものであり、水性媒体中に含有している有機溶剤量が低減されたポリエステル樹脂水性分散体を提供することを課題とするものである。

#### 【 0 0 0 6 】

#### 【課題を解決するための手段】

本発明者らは、このような課題を解決するために鋭意研究を重ねた結果、酸価及び重量平均分子量の制御されたポリエステル樹脂を有機溶剤を含む水性媒体に分散させ、次いで、このようにして得られたポリエステル樹脂水性分散体から有機溶剤を脱溶剤することにより有機溶剤を低減し、作業性及び保存安定性に優れたポリエステル樹脂水性分散体が見出され、本発明に到達した。

## 【 0 0 0 7 】

すなわち、本発明の要旨は、酸価が  $8 \sim 40 \text{ mg/KOH}$  であり、かつ重量平均分子量が 9000 以上であるポリエステル樹脂と有機溶剤とを含有し、該有機溶剤の含有率が 0.5 質量%未満であることを特徴とするポリエステル樹脂水性分散体である。

## 【 0 0 0 8 】

## 【発明の実施の形態】

以下、本発明を具体的に説明する。

本発明のポリエステル樹脂水性分散体（以下、水性分散体）は、水性媒体中に、酸価が  $8 \sim 40 \text{ mg/KOH}$  でありかつ重量平均分子量が 9000 以上であるポリエステル樹脂が含まれた液状物である。

まず、ポリエステル樹脂について説明する。

## 【 0 0 0 9 】

ポリエステル樹脂の酸成分としては、芳香族多塩基酸、脂肪族多塩基酸、脂環式多塩基酸等がある。芳香族多塩基酸のうち芳香族ジカルボン酸の例としては、テレフタル酸、イソフタル酸、オルソフタル酸、ナフタレンジカルボン酸、ピフェニルジカルボン酸等が挙げられ、脂肪族多塩基酸のうち脂肪族ジカルボン酸の例としては、シュウ酸、コハク酸、無水コハク酸、アジピン酸、アゼライン酸、セバシン酸、ドデカン二酸、水添ダイマー酸等の飽和ジカルボン酸、フマル酸、マレイン酸、無水マレイン酸、イタコン酸、無水イタコン酸、シトラコン酸、無水シトラコン酸、ダイマー酸等の不飽和ジカルボン酸等が挙げられ、脂環式多塩基酸のうち脂環式ジカルボン酸の例としては、1,4-シクロヘキサンジカルボン酸、1,3-シクロヘキサンジカルボン酸、1,2-シクロヘキサンジカルボン酸、2,5-ノルボルネンジカルボン酸及びその無水物、テトラヒドロフタ

ル酸及びその無水物等を例示できる。

また、必要に応じて被膜の耐水性を損なわない範囲で、少量の5-ナトリウムスルホイソフタル酸や5-ヒドロキシイソフタル酸等も酸成分として用いることができる。

#### 【0010】

上記した酸成分の中でも、芳香族多塩基酸が好ましく、ポリエステル樹脂の酸成分に占める芳香族多塩基酸の割合としては、70モル%以上が好ましく、80モル%以上が特に好ましい。芳香族多塩基酸の割合を増すことにより、脂肪族や脂環式のエステル結合よりも加水分解され難い芳香族エステル結合が樹脂骨格に占める割合が増すため、水性分散体より形成される被膜（以下、樹脂被膜と記す）の硬度、耐水性、耐溶剤性が向上し、さらには水性分散体の貯蔵安定性が向上するので好ましい。

さらに、樹脂被膜の諸性能とバランスをとりながらその加工性、硬度、耐水性、耐溶剤性、耐候性等を向上させることができる点において、上記した芳香族多塩基酸の中でもテレフタル酸とイソフタル酸が好ましく、テレフタル酸が特に好ましい。

#### 【0011】

また、酸成分としては、3官能以上の多塩基酸、例えばトリメリット酸、ピロメリット酸、ベンゾフェノンテトラカルボン酸、無水トリメリット酸、無水ピロメリット酸、無水ベンゾフェノンテトラカルボン酸、トリメシン酸、エチレングリコールビス（アンヒドロトリメリテート）、グリセロールトリス（アンヒドロトリメリテート）、1, 2, 3, 4-ブタンテトラカルボン酸等が含まれていてもよい。このとき、樹脂被膜の加工性を良好に保つ点において、ポリエステル樹脂の酸成分に占める3官能以上の多塩基酸の割合としては、10モル%以下が好ましく、8モル%以下がより好ましく、5モル%以下が特に好ましい。

#### 【0012】

ポリエステル樹脂のアルコール成分としては、炭素数が好ましくは2～10の脂肪族グリコール、炭素数が好ましくは6～12の脂環式グリコール、エーテル結合含有グリコール等がある。そのような脂肪族グリコールの例としては、エチ



レングリコール、1, 2 - プロパンジオール、1, 3 - プロパンジオール、1, 4 - ブタンジオール、2 - メチル-1, 3 - プロパンジオール、1, 5 - ペンタンジオール、ネオペンチルグリコール、1, 6 - ヘキサジオール、3 - メチル-1, 5 - ペンタンジオール、1, 9 - ノナンジオール、2 - エチル-2 - ブチルプロパンジオール等が挙げられ、脂環式グリコールの例としては、1, 4 - シクロヘキサジメタノールが挙げられ、エーテル結合含有グリコールの例としては、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ジプロピレングリコール等が挙げられる。

なお、エーテル構造が多くなるとポリエステル樹脂の耐水性、耐候性を低下させる場合があるので、エーテル結合含有グリコールの使用量としては、樹脂被膜の耐水性や耐候性が損なわれない範囲にとどめることが好ましい。

また、ビスフェノール類の2つのフェノール性水酸基にエチレンオキサイド又はプロピレンオキサイドをそれぞれ1～数モル付加して得られるグリコール類（例としては、2, 2 - ビス（4 - ヒドロキシエトキシフェニル）プロパンなど）、さらには、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリテトラメチレングリコール等もアルコール成分として使用することができる。

#### 【0013】

上記したアルコール成分の中でも、1, 2 - プロパンジオール、ネオペンチルグリコール、エチレングリコールの3種が特に好ましく使用できる。1, 2 - プロパンジオールとエチレングリコール、又はネオペンチルグリコールとエチレングリコールとを主成分として使用することが好ましい。また、3種を併用することもできる。エチレングリコール、ネオペンチルグリコール、1, 2 - プロパンジオールは工業的に多量に生産されているので安価であり、しかも樹脂被膜の諸性能にバランスがとれ、エチレングリコールは特に樹脂被膜の耐薬品性を向上させ、ネオペンチルグリコール、1, 2 - プロパンジオールは特に樹脂被膜の耐候性を向上させるという長所を有する。

ポリエステル樹脂のアルコール成分に占める1, 2 - プロパンジオール、ネオペンチルグリコール及びエチレングリコールの合計の割合としては、50モル%以上が好ましく、60モル%以上がより好ましく、70モル%以上が特に好まし

い。この際、上記 3 種のアルコール成分の合計量の 1 0 ~ 6 5 モル % がエチレングリコールであることが好ましい。

【 0 0 1 4 】

また、アルコール成分としては、3 官能以上の多価アルコール、例えばグリセリン、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール等が含まれていてもよい。このとき、樹脂被膜の加工性を良好に保つ点において、ポリエステル樹脂のアルコール成分に占める 3 官能以上の多価アルコールの割合としては、1 0 モル % 以下が好ましく、8 モル % 以下がより好ましく、5 モル % 以下が特に好ましい。

【 0 0 1 5 】

具体的なポリエステル樹脂のモノマー構成としては、次のような各共重合体が挙げられる。すなわち、テレフタル酸 (TPA) / エチレングリコール (EG) / ネオペンチルグリコール (NPG)、TPA / イソフタル酸 (IPA) / EG / NPG、TPA / アジピン酸 (ADA) / EG / NPG、TPA / IPA / ADA / EG / NPG、TPA / セバシン酸 (SEA) / EG / NPG、TPA / IPA / SEA / EG / NPG、TPA / EG / 1,2-プロパンジオール (PG)、TPA / IPA / EG / PG、TPA / EG / NPG / PG、TPA / IPA / EG / NPG / PG、TPA / ADA / EG / PG、TPA / IPA / ADA / EG / PG、TPA / ADA / EG / NPG / PG、TPA / IPA / ADA / EG / NPG / PG、TPA / SEA / EG / PG、TPA / IPA / SEA / EG / PG、TPA / SEA / EG / NPG / PG、TPA / IPA / SEA / EG / NPG / PG、TPA / EG / PG / 2,2-ビス (4-ヒドロキシエトキシフェニル) プロパン (BAEO)、TPA / IPA / EG / PG / BAEO、TPA / EG / NPG / PG / BAEO、TPA / IPA / EG / NPG / PG / BAEO、TPA / ADA / EG / PG / BAEO、TPA / IPA / ADA / EG / PG / BAEO、TPA / ADA / EG / NPG / PG / BAEO、TPA / IPA / ADA / EG / NPG / PG / BAEO、TPA / SEA / EG / PG / BAEO、TPA / IPA / SEA / EG / PG / BAEO、TPA / SEA / EG / NPG / PG / BAEO、TPA / IPA / SEA / EG / NPG / PG / BAEO、TPA / EG / BAEO、TPA / IPA / EG / BAEO、TPA / EG / NPG / BAEO、TPA / IPA / EG / NPG / BAEO、TPA / ADA / EG / BAEO、TPA / IPA / ADA / EG / BAEO、TPA / ADA / EG / NPG / BAEO、TPA / IPA / ADA / EG / NPG / BAEO、TPA / SEA / EG / BAEO、TPA / IPA / SEA / EG / BAEO、TPA / SEA / EG / NPG / BAEO、TPA / IPA / SEA / EG / NPG / BAEO などである。なかでも、TPA / IPA / EG / NPG、TPA / IPA / EG / NPG、TPA / EG / PG、TPA / IPA / EG / NPG / BAEO、TPA / IPA / ADA / EG / NPG の各共重合体は、被膜としたときの耐薬品性と加工性とのバランスが取れているため特に好ましい。

【 0 0 1 6 】

また、ポリエステル樹脂には、必要に応じて、ラウリン酸、ミリスチン酸、パルミチン酸、ステアリン酸、オレイン酸、リノール酸、リノレン酸等の脂肪酸やそのエステル形成性誘導体、安息香酸、p-tert-ブチル安息香酸、シクロヘキサン酸、4-ヒドロキシフェニルステアリン酸等の高沸点のモノカルボン酸、ステアリルアルコール、2-フェノキシエタノール等の高沸点のモノアルコール、ε-カプロラクトン、乳酸、β-ヒドロキシ酪酸、p-ヒドロキシ安息香酸等のヒドロキシカルボン酸やそのエステル形成性誘導体が共重合されていてもよい。

## 【0017】

ポリエステル樹脂の酸価としては、8～40 mg KOH/g が必要であり、8～30 mg KOH/g が好ましく、8～25 mg KOH/g が特に好ましい。酸価が40 mg KOH/g を超える場合は、樹脂被膜の耐水性や耐溶剤性が不足する傾向がある。一方、酸価が8 mg KOH/g 未満では、水性媒体中にポリエステル樹脂を分散させるのが難しく、均一な水性分散体を得られにくくなり、その結果として水性分散体の保存安定性が悪くなる傾向がある。

## 【0018】

また、ポリエステル樹脂の重量平均分子量としては、9000以上が必要であり、14000以上が好ましく、16000以上が特に好ましい。重量平均分子量が9000未満では、樹脂被膜の耐水性や耐溶剤性が不足し、また、樹脂被膜の加工性が不足する傾向がある。

なお、ポリエステル樹脂に十分な酸価を付与させ易い点から、重量平均分子量は45000以下が好ましく、40000以下がより好ましく、35000以下が特に好ましい。

## 【0019】

また、ポリエステル樹脂には水酸基が含まれていてもよく、耐水性を考慮すると、水酸基価は、30 mg KOH/g 以下が好ましい。

## 【0020】

また、ポリエステル樹脂のガラス転移温度 ( $T_g$  と略記する) は、特に限定されないが、樹脂被膜の硬度と加工性とのバランスがとり易いという点から、0～

100℃が好ましく、40～100℃がより好ましく、80～100℃が特に好ましい。

## 【0021】

また、本発明の水性分散体中に分散しているポリエステル樹脂粒子の形状は、特に限定されないが、水性分散体の保存安定性が向上するという点から、球形に近いことが好ましく、任意の50個のポリエステル樹脂粒子の短径と長径との比D（短径を長径で除した値）の平均値D（ave）は0.8以上が好ましく、0.9以上がより好ましく、0.95以上がさらに好ましい。

## 【0022】

また同様に、本発明の水性分散体中に分散しているポリエステル樹脂粒子の平均粒径や粒度分布についても、特に限定されないが、水性分散体の保存安定性が向上するという点から、平均粒径は10μm以下が好ましく、5μm以下がより好ましく、1μm以下がさらに好ましく、0.5μm以下が特に好ましい。

## 【0023】

ポリエステル樹脂は、前述した酸成分とアルコール成分とを用い、公知の重縮合方法によって製造することができる。

好ましい方法として以下の製造法が挙げられる。

（a）全モノマー成分及び／又はその低重合体を不活性雰囲気下で180～250℃、2.5～10時間程度反応させてエステル化反応を行い、引き続いてエステル交換反応触媒の存在下、1Torr以下の減圧下に220～280℃の温度で所望の分子量に達するまで重縮合反応を進めてポリエステル樹脂を得る方法、

（b）前記重縮合反応を、目標とする分子量に達する以前の段階で終了し、反応生成物を次工程でエポキシ系化合物、イソシアネート系化合物、ビスオキサゾリン系化合物等から選ばれる鎖長延長剤と混合し、短時間反応させることにより高分子量化を図る方法、

（c）前記重縮合反応を目標とする分子量以上の段階まで進めておき、モノマー成分をさらに添加し、不活性雰囲気、常圧～加圧系で解重合を行うことで目標とする分子量のポリエステル樹脂を得る方法等を挙げることができる。

本発明においては、酸価や重量平均分子量を制御しやすいという点から（c）

の方法が特に好ましい。この際、解重合のために添加するモノマー成分としては、テレフタル酸、イソフタル酸、無水トリメリット酸、トリメリット酸、ピロメリット酸などが好ましく用いられる。また、この際、水酸基価を同時に制御するためにアルコール成分を添加することもでき、エチレングリコール、ネオペンチルグリコール、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール、グリセリンなどが好ましく用いられる。

## 【 0 0 2 4 】

なお、ポリエステル樹脂の水溶性に寄与するカルボキシル基は、樹脂骨格中に存在するよりも樹脂分子鎖の末端に偏在していることが、被膜の耐熱水性の面から好ましい。副反応やゲル化等を伴わずにそのようなポリエステル樹脂を得る方法としては、上記した方法（a）において重縮合反応開始時以降に3官能以上の多塩基酸もしくはそのエステル形成性誘導体を添加するか、又は重縮合反応の終了直前に多塩基酸の酸無水物を添加する方法、上記した方法（b）において大部分の分子鎖末端がカルボキシル基である低分子量ポリエステル樹脂を鎖長延長剤により高分子量化させる方法、あるいは上記した方法（c）において解重合剤として多塩基酸もしくはそのエステル形成性誘導体を使用する方法等を例示できる。

## 【 0 0 2 5 】

本発明の水溶性分散体は、上記のポリエステル樹脂が水性媒体に分散もしくは溶解されている。ここで、水性媒体とは、水と有機溶剤を主成分とする液体からなる媒体であり、後述する塩基性化合物を含有していてもよい。

## 【 0 0 2 6 】

本発明の水溶性分散体において、ポリエステル樹脂の含有率としては、成膜条件、目的とする樹脂被膜の厚さや性能等により適宜選択でき、特に限定されるものではないが、コーティング組成物の粘性を適度に保ち、かつ良好な被膜形成能を発現させる点で、1～60質量%が好ましく、3～55質量%がより好ましく、5～50質量%がさらに好ましく、10～45質量%が特に好ましい。

## 【 0 0 2 7 】

本発明の水溶性分散体において、ポリエステル樹脂のカルボキシル基は、塩基性

化合物によって中和されていることが好ましく、生成したカルボキシルアニオン間の電気反発力によって微粒子間の凝集が防がれ、水性分散体に安定性が付与される。

そのような目的で用いられる塩基性化合物としては、被膜形成時に揮散しやすい点から、沸点が250℃以下さらには160℃以下の有機アミン、あるいはアンモニアが好ましい。好ましく用いられる有機アミンの具体例としては、トリエチルアミン、N，N-ジエチルエタノールアミン、N，N-ジメチルエタノールアミン、アミノエタノールアミン、N-メチル-N，N-ジエタノールアミン、イソプロピルアミン、イミノビスプロピルアミン、エチルアミン、ジエチルアミン、3-エトキシプロピルアミン、3-ジエチルアミノプロピルアミン、sec-ブチルアミン、プロピルアミン、メチルアミノプロピルアミン、ジメチルアミノプロピルアミン、メチルイミノビスプロピルアミン、3-メトキシプロピルアミン、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、モルホリン、N-メチルモルホリン、N-エチルモルホリン等が挙げられる。なかでもトリエチルアミンが最も好ましい。

#### 【0028】

上記の塩基性化合物の使用量としては、ポリエステル樹脂中に含まれるカルボキシル基の量に応じて、少なくともこれを部分中和し得る量、すなわち、カルボキシル基に対して0.2～2倍当量が好ましく、0.4～1.5倍当量がより好ましい。塩基性化合物の使用量が0.2倍当量以上であれば分散安定性が十分に付与でき、2倍当量以下であれば水性分散体を著しく増粘させることはないので好ましい。

#### 【0029】

また、本発明において、水性分散体が含有する有機溶剤の含有率は0.5質量%未満である。有機溶剤の含有率が0.5質量%以上の場合には、耐溶剤性の悪い基材上や耐溶剤性の悪いインク層上に、コーティングした場合、基材表面が損傷したり、インク滲みやインク剥がれ等の問題を引き起こす場合がある。また、有機溶剤の含有率が0.5質量%以上の場合、長期間保存した場合の分子量低下が大きくなる。

## 【0030】

有機溶剤の含有率は、長期保存における安定性（分子量の維持）を考慮すると、0.3質量%以下であることが好ましく、0.1質量%以下であることがさらに好ましい。また、後述のように本発明の水性分散体は、0.5質量%以上の有機溶剤を含む水性分散体から有機溶剤を除去することで得ることができるが、除去することによって分析機器の検出限界（本発明の測定に使用した方法では0.01質量%）より低い有機溶剤含有率を達成するためには、溶剤を留去する装置の減圧度を高めたり、作業時間を長くするなどが必要となるため、こうした生産性を考慮すると、有機溶剤の含有率は0.01質量%以上であることが好ましい。

## 【0031】

有機溶剤としては、20℃における水に対する溶解性が5g/L以上のものが好ましく用いられ、さらに好ましくは10g/L以上である。

なお、有機溶剤の沸点としては、250℃以下が好ましく、150℃以下がより好ましい。250℃を超えると樹脂被膜から乾燥によって揮散させることが困難になる。

## 【0032】

本発明において使用される有機溶剤の具体例としては、エタノール、*n*-プロパノール、イソプロパノール、*n*-ブタノール、イソブタノール、*sec*-ブタノール、*tert*-ブタノール、*n*-アミルアルコール、イソアミルアルコール、*sec*-アミルアルコール、*tert*-アミルアルコール、1-エチル-1-プロパノール、2-メチル-1-ブタノール、*n*-ヘキサノール、シクロヘキサノール等のアルコール類、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、エチルブチルケトン、シクロヘキサノン、イソホロン等のケトン類、テトラヒドロフラン、ジオキサン等のエーテル類、酢酸エチル、酢酸-*n*-プロピル、酢酸イソプロピル、酢酸-*n*-ブチル、酢酸イソブチル、酢酸-*sec*-ブチル、酢酸-3-メトキシブチル、プロピオン酸メチル、プロピオン酸エチル、炭酸ジエチル、炭酸ジメチル等のエステル類、エチレングリコール、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコール

モノプロピルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテル、エチレングリコールエチルエーテルアセテート、ジエチレングリコール、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテル、ジエチレングリコールエチルエーテルアセテート、プロピレングリコール、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノブチルエーテル、プロピレングリコールメチルエーテルアセテート等のグリコール誘導体、さらには、3-メトキシ-3-メチルブタノール、3-メトキシブタノール、アセトニトリル、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、ジアセトンアルコール、アセト酢酸エチル等が挙げられ、これらを2種以上を混合して使用してもよい。

## 【0033】

上記の有機溶剤の中でも、水性媒体中から有機溶剤を除去し易いという点から、エタノール、n-プロパノール、イソプロパノール、n-ブタノール、メチルエチルケトン、テトラヒドロフラン、エチレングリコールモノブチルエーテルが好ましい。

## 【0034】

また、本発明の水性分散体には、必要に応じて保護コロイド作用を有する化合物が添加されていてもよい。保護コロイド作用とは、水性媒体中の樹脂微粒子の表面に吸着し、いわゆる、「混合効果」、「浸透圧効果」、「容積制限効果」と呼ばれる安定化効果を示して樹脂微粒子間の吸着を防ぐ作用をいう。そのような保護コロイド作用を有する化合物としては、ポリビニルアルコール、カルボキシメチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロース、変性デンプン、ポリビニルピロリドン、ポリアクリル酸、アクリル酸及び/又はメタクリル酸を一成分とするビニルモノマーの重合体、ポリイタコン酸、ゼラチン、アラビアゴム、カゼイン、膨潤性雲母等を例示することができる。

## 【0035】

さらに、本発明の水性分散体には、必要に応じてレベリング剤、消泡剤、ワキ防止剤、顔料分散剤、紫外線吸収剤等の各種薬剤や、酸化チタン、亜鉛華、カーボンブラック等の顔料あるいは染料が添加されていてもよい。



## 【 0 0 3 6 】

本発明において、水性分散体を製造する方法は、特に限定されないが、例えば、ポリエステル樹脂と塩基性化合物を水性媒体中（有機溶剤の含有率は0.5質量%以上）に一括で仕込んで水性化を行なうことにより、まず、有機溶剤の含有率が0.5質量%以上の水性分散体Aを製造し、次いで該水性分散体Aから有機溶剤を除去する、という2段階の工程を経ることにより本発明の水性分散体を得ることができる。

## 【 0 0 3 7 】

以下に、上記の2段階で行う場合の好ましい方法について詳細に説明する。

まず、水性分散体Aの製造方法について説明する。

液体を投入できる槽を備え、槽内に投入された水性媒体と樹脂粉末ないしは粒状物との混合物を適度に攪拌できる装置を用意する。そのような装置としては、固／液攪拌装置や乳化機として広く当業者に知られている装置を使用することができ、通常は簡易的な蓋部を備え付け、常圧または微加圧下で使用されるが、必要に応じて、0.1MPa以上の加圧が可能な装置を使用することもできる。

## 【 0 0 3 8 】

この装置の槽内に水、塩基性化合物及び有機溶剤とからなる水性媒体、並びに粒状ないしは粉末状のポリエステル樹脂を投入し、好ましくは40℃以下の温度で攪拌混合して粗分散させる。この際に、ポリエステル樹脂の形状が、粗分散が困難なシート状や大きな塊状である場合には、下記の加熱工程に移行すればよい。次いで、槽内の温度を好ましくはポリエステル樹脂の $T_g$ 以上あるいは45℃以上の温度に保ちつつ、好ましくは15～120分間攪拌を続けることによりポリエステル樹脂を十分に水性化させ、その後、好ましくは攪拌下で40℃以下に冷却することにより、水性分散体Aを得ることができる。槽内の加熱方法としては槽外部からの加熱が好ましく、例えば、オイルバスやウォーターバスを使用して外部加熱を行うことや、槽自体にジャケットを備え付け、そのジャケット内に加熱されたオイルまたは水を流すことにより、槽内を外部加熱する方法を挙げることができる。

槽内の冷却方法としては、例えば、室温で自然放冷する方法や上記加熱方法に

において、0～40℃のオイルまたは水を使用して冷却する方法を挙げることができる。

## 【0039】

なお、この後必要に応じてさらにジェット粉碎処理を行ってもよい。ここでいうジェット粉碎処理とは、ポリエステル樹脂分散体のような流体を、高圧下でノズルやスリットのような細孔より噴出させ、樹脂粒子同士や樹脂粒子と衝突板等とを衝突させて、機械的なエネルギーによって樹脂粒子をさらに細粒化することであり、そのための装置の具体例としては、A. P. V. GAULIN社製ホモジナイザー、みずほ工業社製マイクロフルイタイザーM-110E/H等が挙げられる。

## 【0040】

次いで、このようにして得られた水性分散体Aから有機溶剤を除去することにより本発明の水性分散体を得ることができる。

有機溶剤の除去方法としては、常圧または減圧下で水性分散体Aを攪拌しながら加熱し、有機溶剤を留去する方法を挙げることができる。有機溶剤の含有率はガスクロマトグラフィーで定量することができ、含有率が0.5質量%以上の場合には、上記と同様にして有機溶剤の留去作業を繰り返し行えばよい。また、水性媒体が留去されることにより、固形分濃度が高くなるために、例えば、粘度が上昇し作業性が悪くなるような場合には、予め水性分散体Aに水を添加しておくこともできる。

## 【0041】

このようにして得られた水性分散体の固形分濃度の調整方法としては、所望の固形分濃度以上に水性媒体を留去した後で、水により希釈することが好ましい。

## 【0042】

上記のようにして、本発明の水性分散体は、ポリエステル樹脂が水性媒体中に分散又は溶解され、均一な液状に調製されて得られる。ここで、均一な液状であるとは、外観上、水性分散体中に沈殿、相分離あるいは皮張りといった、固形分濃度が局部的に他の部分と相違する部分が見いだされない状態にあることを言う。

また、調製直後の水性分散体中には粗大な粒子が含まれないことが好ましい。ここで粗大な粒子とは、具体的には、水性分散体を 300 メッシュのステンレス製フィルター（線径 0.035 mm、平織）で加圧濾過（空気圧 0.2 MPa）した際に、フィルター上に残存するような粒子のことであり、水性分散体への粗大な粒子の混入を防ぐ目的で、製造工程中に上記の濾過等を行ってもよい。

## 【0043】

こうして製造された本発明の水性分散体は、環境温度変化による粘度変化が小さいという特長を有し、皮膜形成時の厚み制御がしやすいという作業性の利点を有している。具体的には、10℃における粘度に対する 40℃における粘度の比率が 0.3～1.0 の範囲にある。

## 【0044】

次に、本発明の水性分散体の使用方法について説明する。

本発明の水性分散体は、被膜形成能に優れているので、公知の成膜方法、例えばディッピング法、はけ塗り法、スプレーコート法、カーテンフローコート法等により各種基材表面に均一にコーティングし、必要に応じて室温付近でセッティングした後、乾燥又は乾燥と焼き付けのための加熱処理に供することにより、均一な樹脂被膜を各種基材表面に密着させて形成することができる。このときの加熱装置としては、通常の熱風循環型のオープンや赤外線ヒーター等を使用すればよい。また、加熱温度や加熱時間としては、被コーティング物である基材の特性や後述する硬化剤の種類、配合量等により適宜選択されるものであるが、経済性を考慮した場合、加熱温度としては、30～250℃が好ましく、60～200℃がより好ましく、90～160℃が特に好ましく、加熱時間としては、1秒～20分間が好ましく、5秒～10分がより好ましく、10秒～5分が特に好ましい。

なお、使用前の水性分散体に上記の沈殿や析出物が生じている場合には、これらを取り除かれた状態で使用することが好ましい。

## 【0045】

また、本発明の水性分散体を用いて形成される樹脂被膜の厚さとしては、その用途によって適宜選択されるものであるが、0.01～100 μm が好ましく、

0. 1 ~ 5 0  $\mu\text{m}$  がより好ましく、0. 5 ~ 2 5  $\mu\text{m}$  が特に好ましい。樹脂被膜の厚さが上記範囲となるように成膜すれば、均一性に優れた樹脂被膜が得られる。

なお、樹脂被膜の厚さを調節するためには、コーティングに用いる装置やその使用条件を適宜選択することに加えて、目的とする樹脂被膜の厚さに適した濃度の水性分散体を使用することが好ましい。このときの濃度は、調製時の仕込み組成により調節することができる。また、一旦調製した水性分散体を適宜希釈して調節してもよい。

#### 【0 0 4 6】

本発明の水性分散体は、そのままで使用されるが、硬化剤を配合して焼付硬化を行うことにより、高度の被膜性能を発現することができる。硬化剤としては、ポリエステル樹脂が有する官能基、例えばカルボキシル基や水酸基等と反応性を有する硬化剤であれば特に限定されるものではなく、例えばフェノール樹脂、アミノ樹脂、多官能エポキシ化合物、多官能イソシアネート化合物及びその各種ブロックイソシアネート化合物、多官能アジリジン化合物、カルボジイミド基含有化合物、オキサゾリン基含有重合体等が挙げられ、それらのうちの1種類を使用しても2種類以上を併用してもよい。

#### 【0 0 4 7】

##### 【実施例】

以下に実施例によって本発明を具体的に説明するが、本発明はこれらによって限定されるものではない。

なお、各種の特性については以下の方法によって測定又は評価した。

#### 【0 0 4 8】

##### (1) ポリエステル樹脂の構成

$^1\text{H}$ -NMR分析(バリアン社製、300MHz)より求めた。また、 $^1\text{H}$ -NMRスペクトル上に帰属・定量可能なピークが認められない構成モノマーを含む樹脂については、封管中230℃で3時間メタノール分解を行った後に、ガスクロマトグラム分析に供し、定量分析を行った。

##### (2) ポリエステル樹脂の酸価

ポリエステル樹脂 0.5 g を 50 ml の水／ジオキサン = 10／1（体積比）に溶解し、クレゾールレッドを指示薬として KOH で滴定を行い、中和に消費された KOH の mg 数をポリエステル樹脂 1 g あたりに換算した値を酸価として求めた。

### （３）ポリエステル樹脂の水酸基価

ポリエステル樹脂 3 g を精秤し、無水酢酸 0.6 ml 及びピリジン 50 ml とを加え、室温下で 48 時間攪拌して反応させ、続いて、蒸留水 5 ml を添加して、更に 6 時間、室温下で攪拌を継続することにより、上記反応に使われなかった分の無水酢酸も全て酢酸に変えた。この液にジオキサン 50 ml を加えて、クレゾールレッド・チモールブルーを指示薬として KOH で滴定を行い、中和に消費された KOH の量 ( $W_1$ ) と、最初に仕込んだ量の無水酢酸がポリエステル樹脂と反応せずに全て酢酸になった場合に中和に必要なとされる KOH の量（計算値： $W_0$ ）とから、その差 ( $W_0 - W_1$ ) を KOH の mg 数で求め、これをポリエステル樹脂の g 数で割った値を水酸基価とした。

### （４）ポリエステル樹脂の重量平均分子量

重量平均分子量は、GPC 分析（島津製作所製の送液ユニット LC-10AD v p 型及び紫外－可視分光光度計 SPD-6AV 型を使用、検出波長：254 nm、溶媒：テトラヒドロフラン、ポリスチレン換算）により求めた。

### （５）ポリエステル樹脂のガラス転移温度

ポリエステル樹脂 10 mg をサンプルとし、DSC（示差走査熱量測定）装置（パーキンエルマー社製 DSC 7）を用いて昇温速度 10℃／分の条件で測定を行い、得られた昇温曲線中のガラス転移に由来する 2 つの折曲点の温度の中間値を求め、これをガラス転移温度 ( $T_g$ ) とした。

### （６）ポリエステル樹脂水性分散体の固形分濃度

ポリエステル分散体を適量秤量し、これを 150℃で残存物（固形分）の質量が恒量に達するまで加熱し、ポリエステル樹脂固形分濃度を求めた。

### （７）ポリエステル樹脂水性分散体の粘度

株式会社トキメック社製、DVL-BII 型デジタル粘度計（B 型粘度計）を用い、温度 10℃、40℃における水性分散体の回転粘度 ( $\eta_{10}$ 、 $\eta_{40}$ ) をそれぞれ

れ測定した。

#### (8) ポリエステル樹脂水性分散体中の有機溶剤の含有率

島津製作所社製、ガスクロマトグラフGC-8A[F I D検出器使用、キャリアーガス：窒素、カラム充填物質（ジエールサイエンス社製）：PEG-HT（5%）-Uniport HP（60/80メッシュ）、カラムサイズ：直径3 mm×3 m、試料投入温度（インジェクション温度）：150℃、カラム温度：60℃、内部標準物質：n-ブタノール]を用い、水性分散体または水性分散体Aを水で希釈したものを直接装置内に投入して、有機溶剤の含有率を求めた。検出限界は0.01質量%であった。

#### (9) ポリエステル樹脂粒子のD (ave)

日本電子データム株式会社製、透過型電子顕微鏡（JEM200CX）を用い、倍率5万倍で任意の50個の観察を行い、各々の樹脂粒子について、短径を長径で除した値を求め、その平均値をD (ave)とした。

#### (10) ポリエステル樹脂粒子の平均粒径

日機装株式会社製、マイクロトラック粒度分布計UPA150 (MODEL No.9340)を用い、得られた数平均粒子径(Mn)を平均粒径とした。

#### (11) 樹脂被膜の厚さ

厚み計（ユニオンツール社製、MICROFINE Σ）を用いて、基材（実施例ではポリエステル（PET）フィルム（ユニチカ株式会社製、厚さ12 μm））の厚みを予め測定しておき、水性分散体を用いて基材上に樹脂被膜を形成した後、この樹脂被膜を有する基材の厚みを同様の方法で測定し、その差を樹脂被膜の厚さとした。

#### (12) 樹脂被膜の密着性

PETフィルム（ユニチカ株式会社製、厚さ12 μm）上に形成させた被膜被膜（厚み約1 μm）に、JIS Z1522に規定された粘着テープ（幅18 mm）を端部を残して貼りつけ、その上から消しゴムでこすって十分に接着させた後に、粘着テープの端部をフィルムに対して直角としてから瞬間的に引き剥がした。この引き剥がした粘着テープ面を表面赤外分光装置（パーキンエルマー社製SYSTEM2000、Ge60° 50×20×2 mmプリズムを使用）で分析

することにより、粘着テープ面に樹脂被膜が付着しているか否かを調べ、下記の基準によって樹脂被膜のポリプロピレンフィルムに対する密着性を評価した。

○：粘着テープ面に樹脂被膜に由来するピークが認められない。

×：粘着テープ面に樹脂被膜に由来するピークが認められる。

### (13) インク剥がれの評価

PETフィルム（ユニチカ株式会社製、厚さ12 $\mu$ m）上に三菱鉛筆株式会社製油性マーカー「ピース」（中字・丸芯）で幅約2mm、長さ約10mmの線を引き、次いで、その線上を水性分散体（または水性分散体A）を染み込ませた筆で擦り、インク剥がれの有無を目視にて観察した。

○：10回擦った後、インク剥がれなし。

×：10回擦った後、インク剥がれあり。

### (14) 長期保存後の分子量低下率

水性分散体を40℃で180日間保存し、保存前後の重量平均分子量を測定した。水性分散体を40℃で24時間真空乾燥して樹脂成分を得、これを上記（4）と同様の方法でGPC分析を行ない重量平均分子量を求めた。次式によって分子量低下率を計算し、安定性の指標とした。低下率の小さいものが安定性に優れている。

$$(\text{分子量低下率}) = [(M_0 - M_{180}) / M_0] \times 100 (\%)$$

$M_0$ ：初期の重量平均分子量

$M_{180}$ ：40℃、180日保存後の重量平均分子量

【0049】

実施例及び比較例で用いたポリエステル樹脂は、下記のようにして製造した。

[ポリエステル樹脂P-1、P-3、P-4、P-7、P-8]

テレフタル酸25.10kg、イソフタル酸10.76kg、エチレングリコール9.38kg、ネオペンチルグリコール13.48kgからなる混合物をオートクレープ中で、260℃で4時間加熱してエステル化反応を行った。次いで触媒として三酸化アンチモンを1質量%含有するエチレングリコール溶液を1.57kg添加し、系の温度を280℃に昇温し、系の圧力を徐々に減じて1.5時間後に13Paとした。この条件下でさらに重縮合反応を続け、2時間後に系

を窒素ガスで常圧にし、系の温度を下げ、270℃になったところでトリメリット酸817gを添加し、250℃で1時間攪拌して、解重合反応を行った。その後、窒素ガスで加圧状態にしておいてシート状に樹脂を払い出した。そしてこれを室温まで十分に冷却した後、クラッシャーで粉碎し、篩を用いて目開き1～6mmの分画を採取し、粒状のポリエステル樹脂P-1として得た。

同様の方法で、酸成分とアルコール成分の構成が表1に示される構成となるようにして、ポリエステル樹脂P-3、P-4、P-7、P-8を得た。

[ポリエステル樹脂P-2、P-5]

テレフタル酸24.85kg、イソフタル酸10.65kg、エチレングリコール11.18kg、ネオペンチルグリコール10.16kgからなる混合物をオートクレーブ中で、260℃で4時間加熱してエステル化反応を行った。次いで触媒として三酸化アンチモンを1質量%含有するエチレングリコール溶液を1.56kg添加し、系の温度を280℃に昇温し、系の圧力を徐々に減じて1.5時間後に13Paとした。この条件下でさらに重縮合反応を続け、2時間後に系を窒素ガスで常圧にし、系の温度を下げ、270℃になったところでトリメリット酸988gとネオペンチルグリコール356gを添加し、250℃で1時間攪拌して、解重合反応を行った。その後、窒素ガスで加圧状態にしておいてシート状に樹脂を払い出した。そしてこれを室温まで十分に冷却した後、クラッシャーで粉碎し、篩を用いて目開き1～6mmの分画を採取し、粒状のポリエステル樹脂P-2として得た。

同様の方法で、酸成分とアルコール成分の構成が表1に示される構成となるようにして、ポリエステル樹脂P-5を得た。

[ポリエステル樹脂P-6]

テレフタル酸35.51kg、エチレングリコール3.32kg、1,2-プロパンジオール21.95kgからなる混合物をオートクレーブ中で、240℃で4時間加熱してエステル化反応を行った。次いで触媒としてテトラ-n-ブチルチタネートを1質量%含有するエチレングリコール溶液を2.91kg添加し、系の圧力を徐々に減じて1.5時間後に13Paとした。この条件下でさらに重縮合反応を続け、4時間後に系を窒素ガスで常圧にし、系の温度を下げ、23



0℃になったところでトリメリット酸1392gを添加し、230℃で2時間攪拌して、解重合反応を行った。その後、窒素ガスで加圧状態にしておいてシート状に樹脂を払い出した。そしてこれを室温まで十分に冷却した後、クラッシャーで粉碎し、篩を用いて目開き1～6mmの分画を採取し、粒状のポリエステル樹脂P-6として得た。

【0050】

【表1】

ポリエステル樹脂(呼称)			P-1	P-2	P-3	P-4	P-5	P-6	P-7	P-8
解重合剤 <sup>a)</sup> (モル比)			TMA(2)	TMA(2.2) NPG(1.6)	IPA (5)	TMA(2)	TMA (2) IPA (1.6) NPG (2)	TMA(3.1)	IPA (3) TMA (2)	IPA (5) TMA (3)
ポ リ エ ス テ ル 樹 脂 の 構 成	酸成分 <sup>a)</sup>	TPA	70.7	70.0	73.5	55.9	100.0	100.0	95.0	95.0
		IPA	29.3	30.0	31.5	30.3	1.6	—	8.0	10.0
		TMA	2.0	2.2	—	2.0	2.0	3.1	2.0	3.0
		ADA	—	—	—	13.8	—	—	—	—
	(モル比)	合 計	102.0	102.2	105.0	102.0	103.6	103.1	105.0	108.0
	アルコール成分 <sup>a)</sup>	EG	45.0	60.5	32.4	52.0	30.5	24.8	44.3	44.3
		NPG	55.0	41.1	37.3	48.0	71.5	—	55.7	55.7
		PG	—	—	—	—	—	75.2	—	—
		BAEO	—	—	30.3	—	—	—	—	—
	(モル比)	合 計	100	101.6	100	100	102	100	100	100
酸価 (mgKOH/g)			14.1	16.7	17.8	14.8	21.2	21.6	30.3	48.1
水酸基価 (mgKOH/g)			0.5	9.7	1.2	0.8	11.2	1.0	1.0	1.0
重量平均分子量			29500	21000	14800	28400	19000	17000	9800	7100
ガラス転移温度 (℃)			66	66	72	46	68	85	68	66

a) TPA:テレフタル酸, IPA:イソフタル酸, TMA:トリメリット酸, ADA:アジピン酸,  
EG:エチレングリコール, NPG:ネオペンチルグリコール, BAEO:2,2-ビス(4-ヒドロキシエトキシフェニル)プロパン  
PG:1,2-プロパンジオール

【0051】

また、上記のポリエステル樹脂を用い、下記の方法によってポリエステル樹脂水性分散体Aを得た。

[ポリエステル樹脂水性分散体A E-1～E-8]

ジャケット付きの密閉できる2リットル容ガラス容器を備えた攪拌機（特殊機 化工業株式会社製、T. K. ロボミックス）を用いて、300gのポリエステル樹脂P-1、180gのイソプロピルアルコール、9.2gのトリエチルアミン及び510.8gの蒸留水をガラス容器内に仕込み、攪拌翼（ホモディスパー）の回転速度を7,000rpmとして攪拌したところ、容器底部には樹脂粒状物

の沈殿は認められず、完全浮遊状態となっていることが確認された。そこでこの状態を保ちつつ、10分後にジャケットに熱水を通して加熱した。そして系内温度を73～75℃に保ってさらに30分間攪拌した。その後、ジャケット内に冷水を流し、回転速度を4000rpmに下げて攪拌しつつ室温（約25℃）まで冷却して、乳白色の均一なポリエステル樹脂水性分散体E-1を得た。

また、同様の操作を下記表2に示す仕込み組成で行うことにより、ポリエステル樹脂水性分散体AとしてE-2～E-8を得た。

なお、上記のポリエステル樹脂水性分散体Aを得る際の仕込み組成、及び、得られたポリエステル樹脂水性分散体Aについて測定した固形分濃度を下記表2に示す。

【0052】

【表2】

ポリエステル樹脂 水性分散体A (呼称)	仕込み組成					固形分濃度 [質量%]
	ポリエステル樹脂		イソプロピルアルコール	トリエチルアミン	蒸留水	
	種類(呼称)	[g]				
E-1	P-1	300	180	9.2	510.8	30.3
E-2	P-2	300	180	10.8	509.2	30.1
E-3	P-3	300	180	11.6	508.4	30.2
E-4	P-4	300	180	9.6	510.4	30.4
E-5	P-5	300	150	13.8	536.2	30.5
E-6	P-6	300	150	14.1	535.9	30.3
E-7	P-7	300	150	16.4	533.6	30.0
E-8	P-8	300	150	26.0	524.0	30.2

【0053】

#### 実施例1

E-1 700gと蒸留水 189gを1Lの2口丸底フラスコに仕込み、メカニカルスターラーとリービッヒ型冷却器を設置し、フラスコをオイルバスで加熱していき、水性媒体を留去した。約360gの水性媒体を留去したところで、加熱を終了し、室温で冷却した。冷却後、フラスコ内の液状成分を600メッシュ（あやたたみ織り）のフィルターで濾過を行い、濾液の固形分濃度を測定したところ、40.8質量%であった。この濾液を攪拌しながら蒸留水を添加し、固形分濃度が35質量%になるように調整して、本発明のポリエステル樹脂水性分散体S-1を得た。調整後の固形分濃度は35.2質量%であった。

また、この水性分散体の外観を目視で観察したところ、沈殿や層分離の見られ

ない均一なものであった。次いで、得られた水性分散体を、基材としての二軸延伸PETフィルム（ユニチカ株式会社製、厚さ12 $\mu$ m）上に、卓上型コーティング装置（安田精機製、フィルムアプリータNo. 542-AB型、バーコータ装着）を用いてコーティングした後、130℃に設定されたオーブン中で1分間加熱することにより、PETフィルム上に厚さ1 $\mu$ mの透明な樹脂被膜を形成させた。

また、その他の特性値は下記の通りであった。

粘度： $\eta_{10}=7\text{ mPa}\cdot\text{s}$ 、 $\eta_{40}=4\text{ mPa}\cdot\text{s}$

水溶性有機溶剤の含有率：0.05質量%

D (ave) : 0.95

平均粒径：90nm

樹脂被膜の密着性：○

インク剥がれの評価：○

長期保存後の分子量低下率：0.9%

【0054】

#### 実施例2～7

E-2～E-7を使用し、実施例1と同様にして、水性分散体S-2～S-7を得た。これらの水性分散体の外観を目視で観察したところ、沈殿や層分離の見られない均一なものであった。

次いで、これらの水性分散体を用いて、実施例1と同様の操作により、PETフィルム上に厚さ1 $\mu$ mの樹脂被膜を形成させた。

その他の特性については、表3に示す。

【0055】

#### 比較例1

水性分散体AのE-1を使用して本発明の水性分散体と同様の評価を行った。インク剥がれの評価を行ったところ、10回擦った後にインクの剥がれが観測され、評価は×となった。

その他の特性については、表3に示す。

【0056】

## 比較例 2

E-8 を使用し、実施例 1 と同様にして、水性分散体 S-8 を得た。これらの水性分散体の外観を目視で観察したところ、沈殿や層分離の見られない均一なものであった。樹脂被膜の密着性を評価したところ、粘着テープ面に樹脂被膜に由来するピークが認められた。

その他の特性については、表 3 に示す。

【0057】

【表 3】

	実施例							比較例	
	1	2	3	4	5	6	7	1	2
水性分散体	S-1	S-2	S-3	S-4	S-5	S-6	S-7	E-1 <sup>※)</sup>	S-8
上記水性分散体を作製するために使用した水性分散体 A	E-1	E-2	E-3	E-4	E-5	E-6	E-7	-	E-8
固形分濃度(質量%)	35.2	35.3	35.1	35.2	34.8	34.9	35.3	30.3	35.3
粘度									
$\eta_{10}$	7	8	8	7	9	10	8	83	10
(mPa·s)									
$\eta_{40}$	4	4	5	4	5	5	4	22	4
$\eta_{40}/\eta_{10}$	0.57	0.50	0.63	0.57	0.56	0.50	0.50	0.27	0.40
有機溶剤の含有率(質量%)	0.05	0.06	0.04	0.05	0.04	0.05	0.06	17.8	0.06
D(ave)	0.95	0.94	0.93	0.94	0.95	0.93	0.95	測定不可	0.93
平均粒径(nm)	90	85	103	92	110	73	52	92	70
樹脂被膜の密着性	○	○	○	○	○	○	○	○	×
インク剥がれの評価	○	○	○	○	○	○	○	×	○
長期保存後の分子量低下率(%)	0.9	1.2	0.5	2.1	0.6	0.5	1.8	4.3	2.0

※) 水性分散体 A

【0058】

以上の実施例及び比較例から、本発明の水性分散体においては、有機溶剤の含有率が低減されているため、耐溶剤性の悪い基材上にコーティングした場合でも、基材を損傷せずに、均一な樹脂被膜を形成できることが示されている。また、環境温度による粘度変化が小さいので、作業性にも優れている。さらに、良好な長期保存安定性が達成されている。

【0059】

【発明の効果】

本発明の水性分散体は、耐熱水性や耐溶剤性及び加工性にも優れたポリエステル樹脂被膜を形成することができるので、塗料や各種コーティング剤におけるバインダー成分として好適であり、各種フィルムのアンカーコート、缶の内面又は外面コーティング、鋼板塗料、プレコートメタル塗料、接着剤、表面処理剤、イ

ンキ、繊維処理剤、紙塗工剤等の用途に用いて、それらの性能を向上させることができる。

さらに、本発明の水性分散体は有機溶剤の含有率が少ないので、上記用途において、より広範囲な基材に好適に使用できる。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 水性媒体中に含有している有機溶剂量が低減されたポリエステル樹脂水性分散体を提供する。

【解決手段】 酸価が  $8 \sim 40 \text{ mg/KOH}$  でありかつ重量平均分子量が  $9000$  以上であるポリエステル樹脂と有機溶剤とを含有し、該有機溶剤の含有率が  $0.5$  質量%未満であることを特徴とするポリエステル樹脂水性分散体。

【選択図】 なし

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[000004503]

1. 変更年月日 1990年 8月 7日

[変更理由] 新規登録

住 所 兵庫県尼崎市東本町1丁目50番地

氏 名 ユニチカ株式会社